

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-229952

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月15日

C 08 L 101/00

C 08 K 3/10

H 01 B 1/12

CAH

7445-4J

6681-4J

8222-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機導電性材料の製造方法

⑯ 特 願 昭59-87212

⑰ 出 願 昭59(1984)4月27日

⑱ 発 明 者 松 田 宏 雄 茨城県新治郡桜村吾妻1丁目408-302  
⑱ 発 明 者 中 西 八 郎 茨城県新治郡桜村並木3丁目669-101  
⑱ 発 明 者 加 藤 政 雄 茨城県新治郡桜村上広岡460-167  
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長  
⑳ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明 細 書

1. 発明の名称 有機導電性材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 共役系高分子化合物中に、一般式

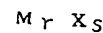


で表わされる、無機塩類、有機塩類の中から選ばれる少なくとも1種のドーピング成分を添加し、次いでこれを成形した後、成形体の両端に電極をもうけて、その間に電圧を印加して高導電化させることを特徴とする有機導電性材料の製造方法。

2 共役系高分子化合物が、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリナフチレン、ポリチエニレン、ポリピロール、ポリカルバゾール、ポリキノリン、ポリフェニレンビニレン、ポリシアノ

アセチレン、ポリブタジイン、ポリジアセチレン、ポリ(アセチレン-ジアセチレン)、ポリイン、ポリメタリン、ポリフェニレンビスベンジチアゾール、ポリオキサジアゾール、ポリアジメチン、及びそれらの誘導体の中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機導電性材料の製造方法。

3 無機塩類、有機塩類の一般式



において、Mが、

Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Li, Na, K, Mg, Ca, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, N-Ph<sub>4</sub>,

であり、Xが、

Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, NO<sub>3</sub>, SbF<sub>6</sub>,

$SO_3$ ,  $SO_4$ ,  $SO_3-Ph$ ,  $CO_3$

( $r = 1 \sim 3$ ,  $s = 1 \sim 3$  の整数)

の中から選ばれることを特徴とする特許請求の  
範囲第1項記載の有機導電性材料の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な有機導電性材料の製造方法に関するものである。さらに詳しく言えば、本発明は、共役系高分子化合物に、無機塩類、有機塩類を添加して成形し、その成形体に電圧を印加することにより、高導電化させることを特徴とする有機導電性材料の簡単な製造方法を提供するものである。

近年、エレクトロニクス産業の著しい技術進歩に伴い、各種目的に適合したエレクトロニクス部品用材料の開発が急務となってきた。その中の1つとして、たわみ性、加工性、耐薬品性の優れている点で、有機材料を主体とする導電材料が、配

見いだしたが、さらに容易に共役系高分子化合物を高導電化させる方法として、共役系高分子化合物に無機塩類、有機塩類を添加して成形し、その成形体の両端に電極をつけて電圧を印加することにより高導電化させるという、簡単な有機導電性材料の製造方法を見だし、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、共役系高分子化合物中に、  
般式



で表わされる、無機塩類、有機塩類の中から選ばれる少なくとも1種のドーピング成分を添加し、次いでこれを成形した後、成形体の両端に電極をもうけて、その間に電圧を印加して高導電化させることを特徴とする有機導電性材料の製造方法を提供するものである。

本発明に用いる共役系高分子化合物とは、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリナフチレン、

線材料、電極材料、センサー、光電変換素子、メモリ素子、分子デバイスとして注目されている。

従来、有機導電性材料としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリフェニレンスルフィド、ポリピロールなどにドーピング成分を添加させたものが知られており、これらは、 $10^{-1} \sim 10^2 S/cm$ 程度の電気伝導度を示すが、無機導電材料に比べればかなり低く、安定性にも劣るため実用上まだ十分なものとは言えない。

本発明者らは、実用化可能な有機導電性材料について鋭意研究を重ね、先に、ジアセチレン高分子化合物を主体とし、これにドーピング成分を加える方法として、ジアセチレン化合物結晶をドーパント雰囲気中で重合させる又はジアセチレン化合物をドーピング成分の存在下で結晶化させついで該結晶を重合させるというドーピング固相重合法で、 $10^{-4} S/cm$ 程度の導電率を有する高分子結晶が得られること、銅ブタジニル高分子化合物にヨウ素などの電子受容性化合物をドーピングすることにより $10 S/cm$ の金属伝導体を得られること等を

ポリチエニレン、ポリピロール、ポリカルバゾール、ポリキノリン、ポリフェニレンビニレン、ポリシアノアセチレン、ポリブタジイン、ポリジアセチレン、ポリ(アセチレン-ジアセチレン)、ポリイン、ポリメタルイン、ポリフェニレンビスベンジチアゾール、ポリオキサジアゾール、ポリアジメチン、及びそれらの誘導体の中から選ばれるものであり、基本的には主鎖共役型の高分子化合物の総称であって、その各種誘導体が包含される。それらの代表的なものとしては、例えば、trans-ポリアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリ-2,5-チエニレン、ポリ-2,6-ナフチレン、ポリ-2,5-キノン、ポリ-ビス(1,3-ペンタジニル)水銀、ポリ-1,8-ジカルバゾイル-2,4-ヘキサジイン、などを挙げることができる。これらの共役系高分子化合物は通常単独成分で用いられるが、必要に応じて2種以上を併用することもできる。もちろん、これらの共役系高分子化合物や芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド等を焼成して得られる焼成高分子

化合物も用いることは、容易に類推できる。

また、本発明の方法に用いられる無機塩類、有機塩類などのドーピング成分とは、一般式、



において、Mが、

Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Li, Na, K, Mg, Ca,  
N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, N-Ph<sub>4</sub>

などであり、Xが

Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, NO<sub>3</sub>, SbF<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>,  
SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>-Ph, CO<sub>3</sub>

(r = 1 ~ 3, s = 1 ~ 3の整数)

等の中から選ばれるものである。例えば、AgClO<sub>4</sub>,  
AgNO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, などの

ミニウムなどの金属を蒸着する、金板、白金板、  
銀板などではさみつける等の方法がある。

このような両端に電極をつけた成形物に電圧を  
印加する方法としては、電池、安定化電源などが  
挙げられ、直流、交流いずれでもさしつかえない。  
電圧は、数ミリボルトから数十ボルトの間で、適  
宜選択される。しだいに試料の導電性が増加して  
くると、小さな電圧を印加しただけで流れる電流  
値が大きくなるので、印加する電圧は小さくなる。

このようにして得た本発明の製造方法による有  
機導電性材料は、10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>3</sup> S/cm程度の導電率  
を有し、空気中などの一般的な環境で安定なばか  
りでなく、既に成形された導電性高分子化合物で  
あるという特徴を有している。すなわち、本発明  
の製造方法によれば、成形後に電圧を印加するだ  
けで高導電化させるため、通常のドーピング法に  
より高導電化させた場合には、試料が不安定なた  
めに成形時の取り扱いに窮するような高分子化合  
物、例えばポリアセチレンやポリフェニレン等か  
ら、容易に高導電性成形物が得られる。また、

無機塩類、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>AsF<sub>6</sub>,

LiSO<sub>3</sub>-Ph, などの有機塩類であり、これらのドー  
ピング成分は、単独で用いてもよいし、また2種  
以上混合して用いてもよい。

これらのドーピング成分を、共役系高分子化合  
物に添加する方法としては、単純に混合する、両  
者をドーピング成分が可溶性溶媒中に混合し、そ  
の溶媒を溜去する、等の方法があげられるが、ど  
のような方法であってもさしつかえない。

また、ドーピング成分の含有量は、必要な電気  
伝導性によって、共役系高分子化合物の重量当り  
0.1 ~ 200 重量%の割合の間で選択される。

共役系高分子化合物にドーピング成分を添加し  
た試料の成形は、通常の錠剤成形器でペレット状  
にする、数千気圧~数万気圧の高圧下で成形する  
等の成形方法が考えられるが、どのような方法で  
もさしつかえない。

その成形物の両端に電極をもうける方法として  
は、金ペースト、銀ペースト、カーボンペースト  
などの導電性ペーストを塗布する、金、銀、アル

従来のドーピング法では、固体ドーピング成分は、  
湿式処理によりドーピングさせるが、本製造方法  
では、溶媒や乾燥処理が不要なため有利であり、  
各種電子部品、電極、センサー、光電変換素子、  
メモリー素子などの材料として好適である。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明  
する。

#### 実施例 1

アセチレンガスをAlEt<sub>3</sub>/Ti(OBut)<sub>4</sub> のチーグラ  
ーナッタ系触媒中に導入して、常法により合成、  
精製したポリアセチレングル 260 mg (10 mmol)  
に過塩素酸銀 (AgClO<sub>4</sub>) 207 mg (1 mmol) をア  
セトン 20 ml 中で混合し、溶媒を溜去することによ  
って AgClO<sub>4</sub> がドーピング成分として含有されたポ  
リアセチレングルを作成する。この試料 100 mg を、  
テフロン製カプセルにつめ、パイロフェライト中  
に組み込んでリンク式加圧装置内で約 10 万気圧の  
高圧力を 30 分間かけることにより、直径 0.3 cm、  
厚み 0.4 cm 程度の円形ペレット状に成形した。こ

のペレットの両面全体に銀ペーストをぬって、白金線をリード線として、図1に示したように、電流計と安定化電源を接続して電圧を印加する。はじめは、徐々に電圧を上げていくと、数Vで数 $\mu$ A程度流れるので抵抗は $10^6 \Omega$ ぐらいと測定されるが、ある電圧下では急激な抵抗減少が起こり、同一の電流を流すために必要な電圧が降下する。さらに電圧印加を続けると、10mVで1mA流れるようになり、抵抗は $10 \Omega$ 、導電率にすると $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ となった。電圧印加により、導電性が向上したので、電圧規制では高い電圧を印加することができない。そこで、電流規制で電圧印加を続けたところ、100mAで0.08mVとなり、導電率は225 S/cmであった。この導電性は、空气中に1箇月以上に放置しても変化しなかった。

#### 実施例2

常法に従ってポリ-p-フェニレンを合成、精製し、これに、ドーピング成分として銅ヘキサフルオロフスフェート [ $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$ ] を30重量%加え、めのう乳鉢で十分粉碎しながら混合する。こ

高い領域では、0.5 Vの印加で、導電率のジャンプが見られ、抵抗が小さくなって大電流が流れるようになると、0.03Vの印加で同様の変化が見られることを示している。この試料の最終的な導電率は、8 S/cmとなった。

#### 実施例4

常法に従ってブタジインから、合成、精製したポリイン100mgに塩化鉄( $\text{FeCl}_3$ )を25mg加え、めのう乳鉢で充分粉碎混合後、錠剤成形器により直径1.3cm、厚み0.02cmの円形ペレット状に成形した。以下の操作は、実施例3と同様に行ない、得られた材料の導電率は、 $3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例5

常法に従って合成、精製したビス(2,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ブタジインを真空封管して、 $\gamma$ 線を5MR照射することにより重合させた。このポリジアセチレンに、ドーピング成分として $\text{AgClO}_4$ を10重量%加え、十分よく混合した粉末ポリジアセチレン結晶とした。以下の操作は、実施例1と同様に行ない、得られた材料の導電率

の試料50mgを実施例1と同様にテフロンチューブにつめ、両端に電極として白金板をつけて金箔でリードをとり、バイロフェライト中に組み込んで電圧1Vを印加しながら8.3万気圧の圧力を12時間かけることにより、成形体とした。試料は、長さ0.3cm、直径0.3cmの円形ペレット状に成形され、二端子法で導電率を測定したところ80S/cmであった。

#### 実施例3

常法に従って、ポリ-2,5-チエニレンを合成、精製し、この化合物410mg(5mmol)にリチウムヘキサフルオロアルセナイト( $\text{LiAsF}_6$ )196mg(1mmol)を加え、さらにTHF30mlを加えた。このけん濁液をエバポレーションして、ポリマーとドーピング成分の混合物とし、この混合物200mgを錠剤成形器により直径1.3cm、厚み0.04cmの円形ペレット状に成形した。金ペーストで両面に面積 $0.5 \text{ cm}^2$ の電極取付けを行ない、一定電流を流す方法で電圧を印加した。その電流と導電率の関係を図2に示す。この図は、抵抗が比較的

0.7 S/cmであった。

#### 実施例6

実施例5において、ドーピング成分をテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N PF}_6$ )として同様な操作を行なった。得られた材料の導電率は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

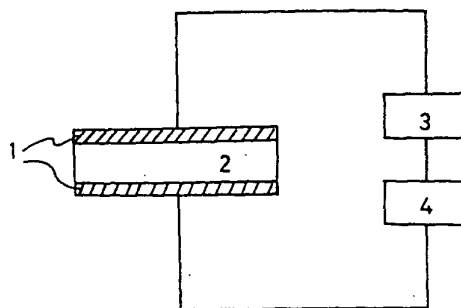
#### 実施例7

常法に従って、合成、精製したポリオキサジアゾールを共役系高分子化合物として、また、硝酸銀をドーピング成分として用い、以下の操作は、実施例1と同様に行なった。得られた材料の導電率は、 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例8

常法に従って合成、精製したビス(1,3-ペンタジニル)水銀を真空封管して、 $\gamma$ 線を10MR照射することにより重合させた。このポリジアセチレンに、ドーピング成分として $\text{AgClO}_4$ を10重量%加え、十分よく混合した粉末ポリジアセチレン結晶とした。以下の操作は、実施例2と同様に行ない、得られた材料の導電率は0.5 S/cmであった。

第1図は、本発明の有機導電性材料の製造方法における、試料に電圧を印加する方法の一例を示す概略図であって、図中符号1は電極、2は共役系高分子化合物にドーピング成分を添加した試料、3は安定化電源、4は電流計である。



第2図は、本発明の有機導電性材料の製造方法における、電圧印加の方法を定電流で行なった際の、電流に対する導電率の変化を示すグラフであり、図中の数字は導電率が急激に増加した時の電位を示している。

特許出願人 工業技術院長 川田 裕 郎

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究

岡 太



第 2 図

